

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-57339

⑬ Int.CI.

B 32 B 15/08
C 08 G 63/183
C 08 J 5/18
// C 08 L 67/02

識別記号

104
NNA
CFD

序内整理番号

7310-4F
6804-4J
8720-4F

⑭ 公開 平成2年(1990)2月27日

審査請求 未請求 求求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 金属缶内装用ポリエスチルフィルム及び金属缶

⑯ 登録 昭63-208600

⑰ 出願 昭63(1988)8月22日

⑱ 発明者 渡辺 武彦 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号 東洋紡績株式会社本店

⑲ 出願人 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

⑳ 代理人 弁理士 植木 久一 外1名

明細書

1. 発明の名稱

金属缶内装用ポリエスチルフィルム及び金属缶

2. 特許請求の範囲

(1) 成分が、テレフタル酸：50～95モル%、イソフタル酸及び／又はオルソフタル酸：50～5モル%からなり。

グリコール成分が、炭素数2～5のグリコールからなるポリニステル原料によって形成され、210℃、2分の温度条件下で熱処理した後のマイクロラマン法による比重が1.350以下であることを特徴とする金属缶内装用ポリエスチルフィルム。

(2) 請求項(1)のポリエスチルフィルムを内装してなる金属缶。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、耐熱性及び保香性(耐フレーバー性)に優れた金属缶内装用ポリエスチルフィルムに関し、特に金属缶製造過程中に遭遇する様やの

環境に対して安定であり、製品缶の内面において剥離やクラック等の欠陥を生じることが少ない金属缶内装用ポリエスチルフィルム及び該フィルムを内装してなる金属缶に関するものである。

【従来の技術】

製缶技術並びに缶用素材技術の進歩により、金属用特に飲料用の金属缶の生産は飛躍的な伸びを示している。こうした金属缶の材質としては、Al, Fe及びこの両者の複合材料であるバイメタル材等が利用されており、打ち抜き加工、絞り加工、レーザ加工等を駆使して毎体の製造が行なわれている。こうして得られた金属缶の内面には、内包装の風味やフレーバーを損なわない様に、また缶素材の腐食を防止し得る様に内板材が搭載されている。

金属缶内装羽としては、まず溶性がなく、加熱殺菌処理に耐えることができ、溶出物質量の少ない衛材であることが求められ、さらに金属缶との接着性や加工性が良好であり、その上で耐フレーバー性に優れたものが求められており、従来、こ

特開平2-57339(2)

の様な金属缶内素材としてはポリ塩化ビニル系樹脂が採用され、これをスプレーコーティングによって金属缶内面に塗覆する手法が採られていた。

しかるにポリ塩化ビニル系樹脂は焼却時に塗装ガスが発生するという問題があると共にパリヤー性能が不十分で、且つ衛生性にも問題がある。一方スプレーコーティング法自体も、工程的に見てその操作が複雑であり、生産コストが高いという欠点がある。こうした理由からポリ塩化ビニル系樹脂のスプレーコーティング技術に対しては必ずしも満足が得られている訳ではなく、これに替わる技術が要望されているのが現状である。

【発明が解決しようとする課題】

本発明者等は、こうした状況のもとで、スプレーコーティングに替る技術について種々検討を重ねた結果、金属缶内面にプラスチックフィルムをラミネートするという方針を立てて見た。しかして該ラミネート用フィルムについては、金属缶内素材用として必要な前記特性の全てを満足する

レー操作を行なわなければならず生産性の向上には限界がある。これに対し空金属缶内面にフィルムをラミネートする場合には缶形状に成形する前の金属板にフィルムをラミネートした後製缶工程に入るという手順を採用することができる。操作は大幅に簡素化されて生産性を高めることができ、金属缶内面への内素材の添設を技術的に実施することができるとの期待が持たれた。尚金属板へフィルムをラミネートする技術そのものについては、金属板製造の過程でラミネートするか、あるいは金属板を製造した後、別工程でフィルムをラミネートするかは自由である。

ところがこの様にラミネートされたフィルムは、金属板と一緒にになって製缶工程中の過酷な変形加工を受け、更に金属板の塑性変形に伴なって発生する熱線は金属缶外への印刷の際及び食品殺菌処理の際の高熱を受ける。そのため、これらの工程を通過してもフィルムの特性が劣化しないことが要求される。換言すれば製缶、印刷、殺菌処理等の諸工程を通過した後においても十分な耐フ

ことが要求されるのでその選択が難しく、選択の如何によって上記方針の成否が左右されるとも言える。本発明者等はこれらの条件を満足し、また食品の風味やフレーバーを損ねず、且つ安価な金属缶内装用フィルムを提供すべく検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【課題を解決するための手段】

即ち本発明は、酸成分が、テレフタル酸：5.0～9.5モル%、イソフタル酸及び/又はオルソフタル酸：5.0～5モル%からなり、グリコール成分为、炭素数2～5のグリコールからなるポリエステル原料によって形成され、210℃、2分の温度条件下で熱処理したときのHicoreBanad法による比重が1.350以下である点に要旨を有する金属缶内装用ポリエチレンフィルム及び該フィルムを内張してなる金属缶を提供するものである。

【作用】

スプレーコーティング法の場合には、製缶後の缶内面にポリ塩化ビニル樹脂等のスプレーコーティングを行なっていたので金属缶1個毎にスプ

レーバー性、缶内面との接着性、防食の為の保護性等を備えていることが必要となる。

こうした観点から種々のプラスチックフィルムについて、各特性の安定性について検討したが、ポリオレフィンやポリアマイドなどの多くの汎用塑料は耐熱性や保香性の点で不十分であり、ポリエチレンフィルムが最適であることを確認した。

ところで金属板にポリエチレンフィルムをラミネートするに当たっては、接着剤を使用したときは接着剤の毒性や耐熱性等が問題となり、接着力の経時低下によるラミネートフィルムの剥離といった事態も考えられる。又接着剤を使用すれば当然ラミネートコストが上昇することになる。そこで本発明では接着剤を使用することなく、即ち金属缶内面に融着することができるラミネート用フィルムであることを基準としてポリエチレンフィルムを選択することとした。そして種々のポリエチレンフィルムを金属板に融着してみると、多くのポリエチレンフィルムは融点に近い程度で

特開平2-57339(3)

金属板にラミネート（貼着）することのできることが確認され、宁でも非品質性であることが種々の観点から好ましいことが分かった。

即ち結晶性ポリエスチルの場合は、ラミネートしたときには結晶性が壊れて非品質状態になっているが、製缶、印刷、加熱殺菌などの工程で熱を受けると結晶化が進み、ラミネートしたフィルムがもうとなって剥離したり、クラックを発生することが分かった。そこで本発明では製缶工程以降の熱履歴によってフィルム特性が劣化することのない様に結晶化の問題のない非品質性ポリエスチル乃至結晶性の低いポリエスチルを求めて更に研究を重ねた結果、前記構成で示される本発明の金属缶内対用ポリエスチルフィルムを完成するに至った。

以下実験説明を追じて本発明をさらに詳細に説明する。まずフィルムの基本的特性として食品の風味やフレーバーを保持する性能に優れていることが重要であり、これを備えたポリエスチルフィルムを見出すべく、種々のポリエスチルの保

持性を調べたところ第1表に示す結果が得られた。

(以下余白)

第1表

		グリコール成分								
		EG	PG	EG/PG (モル分率)	EG/DEG (モル分率)	EG/1,4-BG (モル分率)	EG/NPG (モル分率)	EG/CHDM (モル分率)	1,4-BG	1,6-HD
組成	TPA	○	○	○ 15/85	○ 55/44	○ 50/49	○ 72/28	× 70/20	○	×
	TPA/IPA (9/40)	○	○	○ カ	○ カ	△ カ	△ カ	×	△	×
分	TPA/IPA (60/12)	○	○	○ タ	○ タ	○ タ	△ タ	×	△	×
	TPA/IPA (90/10)	○	○	○ タ	○ タ	○ タ	○ タ	● タ	○	×
	SA	×	×	×	×	×	×	×	×	×

注) EG : エチレングリコール
PG : プロピレングリコール
DEG : ジニチレングリコール
1,4-BG : 1,4-ブチレングリコール
NPG : ナオベンチルグリコール
CHDM : シグマヘキサンジメチルアルコール
1,6-HD : 1,6-ヘキサンオール
TPA : テレフタル酸
IPA : イソフタル酸
SA : セバシン酸

供養性評価 ○: 優れている ○: 良好 △: やや不良 ×: 不良
表中の数字はモル比率を示す。

特開平2-57339(4)

この実験結果より酸成分がTPAあるいはTPAとIPAの混合物であり、グリコール成分がEG、PG、1,4-BGから選ばれる1種以上の成分であるポリエスチルフィルムの場合は特に耐フレーバー性に優れていることが分かった。これに対し、酸成分がセバシン酸であるポリエスチルやグリコール成分が1,6-ヒドロキシアルコールであるポリエスチルフィルムは耐フレーバー性の臨点から排除されるべきであることが分かった。

一方上記耐フレーバー性の良好なポリエスチルフィルムの中でも、酸成分がTPA 100%であり、共重合成分としてIPA等を全く含まないポリエスチルフィルムは、結晶性が強く、ラミネート時の熱環境によって結晶化が進み、剥離やクラックを発生し易い。従ってラミネート後の熟劣化等を考慮すれば、酸成分がTPA単独であるポリエスチルフィルムを採用することはできない。又本発明に係るポリエスチルフィルムは、金属板に対して接着する必要があるので、融着温度（一般に200～240℃）で分解せず安定した品質

熱処理条件 210℃×2分

即ち本発明に係るポリエスチルフィルムは、上記熟処理後の比重が1.350以下であることが不可欠であり、該比重が1.350を超えると、製缶工程以降の熱環境において結晶化が過度に進行し、品質の劣化を引き起こす。

本発明の基本構成は以上の通りであるが、フィルム製造工程及び金属板へのラミネート工程における加工性を上げることを目的として炭酸カルシウムやサイロイドなどの滑剤を添加したり、必要に応じて金属板に対する接着性を改良する目的でフィルムの片面にコロナ放電処理や化学処理などの表面処理を施してもよい。更にポリエスチル改良剤などの添加剤を加えることも許される。尚通常のポリエスチルフィルムではレトルト処理（130℃×30分）をすると白化するなどの問題が発生するが、この対策としてニボリエスチルを添加すると白化の問題が解決する。

又本発明に係るポリエスチルフィルムは、一軸方向さらには2軸方向に延伸されたものであるこ

を保つものでなければならぬ。もっともある程度融解しなければ接着そのものが不可能あるいは不安定になるので融点は240℃以下であることかが望ましい。

こうした諸要求を満足するポリエスチルフィルムについて検討を重ねた結果、前記構成に示される様に酸成分が、テレフタル酸：50～95モル%、イソフタル酸及びノブ又はオルソフタル酸：5～5モル%からなり、グリコール成分が、炭素数2～5のグリコールであるポリエスチルフィルムが上記要求に適合するものであることが分かった。即し上記要件を満足するだけでは酸成分とグリコール成分の組合せ及び組成によっては製缶工程以降の熱環境下において結晶化度が高くなりすぎる恐れがあるので、結晶化度は上記酸成分とグリコール成分の配合比を上記配合比率の範囲内で適宜調整しなければならない。そしてこうした配合比調整の尺度となるのが下記熟処理条件でポリエスチルフィルムを処理したときの比重（Micro Raman法で測定）である。

これが望ましく、延伸方向と製缶時（フィルム変形方向を一致させることによって製缶時）のフィルム損傷を減少させることができる。さうにフィルムの厚みは9～50μm最も好ましくは20～25μmとすることが望まれ、9μm未満ではフィルム厚さが小さすぎる為に製缶加工時に破れ等が生じ易くなる。一方50μmを超えるのは過剰品質であり不経済である。

又、本発明ポリエスチルフィルムの添設対象となる金属板の材質としては前述のAl、Fe及びこれらのバイメタル材等が例示され、その内面に前述の工程に従い本発明フィルムを添設することによって本発明金属板を得ることができる。尚金属板素材の外観相当側には絞り加工等の鋼の加工性を向上させる目的でさくめつき等を施しておくことが推奨される。

【実施例】

- (i) ホモポリマー：TPA/EG
= 100 / 100 (重量部)
- (ii) コポリマー：TPA/IPA/EG

特開平2-57339(5)

第 2 表

		比 重
(II) キモポリマー	非晶部	1.33
	結晶部	1.398
(III) コポリマー		1.3376 ~ 1.3384
(IV) 2種延伸フィルム		1.3387

(以下余白)

= 78 / 22 / 100 (重量部)
 (III) TPA / EPA / EG = 78 / 22 /
 100 (重量部) のコポリマーからな
 る 2 種延伸フィルム

上記 (I) ~ (III) のポリマー若しくは (IV) の
 フィルムの比重 (S. G.) を Kicro Beano 法に
 よって測定したところ、第 2 表に示す結果が得ら
 れた。

(以下余白)

次に種々の組成のポリエスチルフィルム及び該
 フィルムを下記条件で熱処理して得たフィルムの
 比重を同様に測定したところ第 3 表に示す結果が
 得られた。

熱処理条件 210℃ × 2 分

(以下余白)

特開平2-57339(6)

第3表

	組成					融点 (%)	比重				
	酸成分 (モル%)			グリコール成分 (モル%)			熱処理前			熱処理後	
	TPA	IPA	OPA	EG	PG		非晶部のみ	結晶部のみ	全休	全体	
1	78	22	—	100	—	200	1.3320	1.4295	1.3613	1.3729	
2	82.4	17.6	—	100	—	224	1.3360	1.4390	1.3886	1.3118	
3	85.8	13.2	—	100	—	237	1.3342	1.4410	1.3716	1.3439	
4	89	11	—	100	—	255	1.3344	1.4403	1.3769	1.3455	
5	100	—	—	100	—	260	1.3370	1.4592	1.4000	1.3800	
6	55	45	—	100	—	167	1.3110	1.4199	1.3328	1.3211	
7	94	6	—	100	—	250	1.3310	1.4377	1.3790	1.3450	
8	86	15	—	—	100	205	1.2813	1.4266	1.3395	1.3216	
9	85	15	—	—	50	130	1.2723	1.4213	1.3319	1.3210	
10	80	—	10	100	—	240	1.3217	1.4426	1.3701	1.3407	
11	80	—	20	100	—	200	1.3246	1.4418	1.3657	1.3321	

注) OPA: オルソフタル酸

【発明の効果】

本発明は以上のように構成されており、金属板に対して融着することができ、製缶工程における較り加工に際しても破損することなく変形に遭従することができ、製缶工程以降の熱環境によって割離やクラックを起こすことのない耐フレーバー性に優れたポリエチレンフィルム並びに該フィルムを内装した金属缶を提供することができる。かくして従来のスプレーコーティングに代えてフィルムラミネートによる金属缶内装技術を実用化することが可能となり、金属缶の生産コストを低減することができた。

出願人 東洋紡織株式会社

代理人 弁理士 植木久一

代理人 弁理士 渡辺栄三

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.